

LNGサルファーアタック/コーキングに関する研究（ コーキング分）：共同研究報告（JAXA宇宙基幹シ ステム本部）

著者	東野 和幸, 杉岡 正敏, 小林 隆夫, 境 昌宏, 湊 亮二郎, 笹山 容資, 大塚 雅也, 沖田 耕一, 志村 隆, 青木 賢司, 東 信幸, 川島 秀人
雑誌名	室蘭工業大学航空宇宙機システム研究センター年次 報告書
巻	2007
ページ	71-76
発行年	2008-09
URL	http://hdl.handle.net/10258/00008688

LNGサルファーアタック/コーキングに関する研究（ コーキング分）：共同研究報告（JAXA宇宙基幹シ ステム本部）

著者	東野 和幸，杉岡 正敏，小林 隆夫，境 昌宏， 湊 亮二郎，笹山 容資，大塚 雅也，沖田 耕一 ，志村 隆，青木 賢司，東 信幸，川島 秀人
雑誌名	室蘭工業大学航空宇宙機システム研究センター年次 報告書
巻	2007
ページ	71-76
発行年	2008-09
URL	http://hdl.handle.net/10258/00008688

共同研究報告(JAXA 宇宙基幹システム本部)

ー LNG サルファーアタック/コーキングに関する研究(コーキング分)

東野 和幸(航空宇宙機システム研究センター 教授 教育研究等支援機構 教授)

杉岡 正敏(応用化学科 教授)

小林 隆夫(応用化学科 技術職員)

境 昌宏(機械システム工学科 講師)

湊 亮二郎(機械システム工学科 助教)

○ 笹山 容資(機械システム工学専攻 航空宇宙機システム研究室)

大塚 雅也(応用化学科 反応化学研究室)

沖田 耕一(JAXA 宇宙基幹システム本部 宇宙輸送系推進技術研究開発センター 技術領域リーダー)

志村 隆(JAXA 宇宙基幹システム本部 宇宙輸送系推進技術研究開発センター グループ長)

青木 賢司(JAXA 宇宙基幹システム本部 宇宙輸送系推進技術研究開発センター 主任開発員)

東 伸幸(JAXA 宇宙基幹システム本部 宇宙輸送系推進技術研究開発センター 開発員)

川島 秀人(JAXA 宇宙基幹システム本部 LNG プロジェクトチーム 開発員)

1. 研究概要・目的

ロケットによる宇宙輸送システムの運用コストを低減するための1つの方策として廉価な推進剤を使用することが挙げられる。この要求を満たす推進剤燃料として液化天然ガス（以下 LNG と記す）が有力な候補となっており，LNG 推進系ロケットの開発が進められている。しかし，LNG 燃料をロケットの燃焼室やノズルの冷却に用いる場合，その特性が十分に明らかになっていない。

再生冷却サイクルのエンジンでは，冷却剤に LNG 燃料が検討されている。しかし LNG 中には硫黄成分が含まれており，燃焼室の銅合金が硫黄成分と反応し腐食する問題（以下サルファーアタックと記す）がある。また冷却溝を流れる LNG 燃料は冷却溝構造材料の触媒効果により熱分解を始め，これに伴う冷却管内壁へのコーキング現象により冷却管内壁の冷却性能の低下や冷却溝が狭窄する可能性が生じる。そのためサルファーアタックとコーキングは LNG 再生冷却エンジンを設計する際の重要な課題となっている。本研究ではコーキングについて研究開発リスクを低減するためにコーキングに関する基礎実験を実施し，設計指標に繋がる基礎データを取得するものである。サルファーアタックに関する研究内容はサルファーアタックの研究紹介を参照されたい。

2. 実験・分析

2.1 実験装置

本研究で使用した実験装置の概要を図1に示す。本研究ではサルファーアタック実験，コーキング実験はこの実験装置を用いて実施した。実験ガスは同図右側より圧力や流量を調節した後金属材料試験片を設置した石英管に流入し，加熱される。加熱部では電気抵抗炉を用いて実験ガスを加熱する。サンプル採取点ではガス成分分析のためのサンプリングガスを取得する。加熱後の

実験ガスはドラフタにより希釈し、大気放出される。

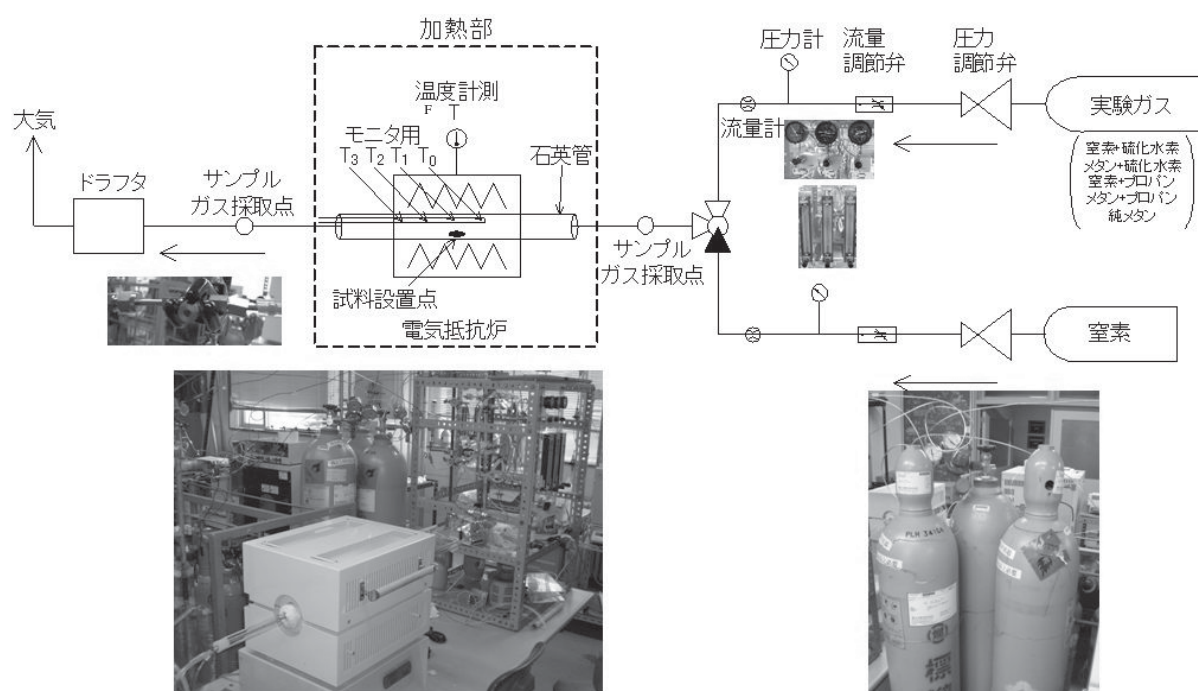


図1 実験装置概要

2.2 実験概要

コーキング実験では純メタンとは有意にコーキング特性の異なるプロパンコーキング特性の把握を目的とし、実験を行った。本実験条件を表1に示す。本実験では先ず、不活性ガスである窒素にプロパンを混合したガスを用いて昇温実験、並びに等温実験を行うことでプロパンのみによる金属材料へのコーキング特性を確認した。その後、実際のLNG環境を想定しLNG主成分であるメタンにプロパンを混合したガス（プロパン濃度：約1%体積，約3%体積，約5%体積）を用いて昇温実験（最高温度1273K），並びに等温実験（900K，1000K，1100K）を行うことによりLNG環境下での金属材料へのコーキング特性に対するプロパン濃度の影響や加熱温度の影響を確認した。

表1 実験条件

実験温度 (K)	等温：900, 1000, 1100 昇温：常温～1273（熱分解開始温度の特定）
圧力 (MPa)	0.20
流量 (ml/min)	20
試験片素材	SMC*, HASTELLOXY-X, Inco600, OMC**
実験ガス	窒素+プロパン（1%, 3%, 5%） メタン+プロパン（1%, 3%, 5%） 純メタン(99.9%)

*SMC: Cu 99.13%,Zr 0.8%,Cr 0.07%

**OMC: Cu 99.12%,Zr 0.1%,Cr 0.7%,OT 0.1

2.3 分析内容

本研究ではメタンやプロパン熱分解特性の評価のため実験前後の試験片表面組成や熱分解反応後のガス成分の特定，試験片表面に析出した物質の組成を解明するため，表2に示す分析を行う。

3. 結果

3.1 実験結果

コーキング実験結果例として図 2 に各金属試験片を設置した場合の昇温実験結果を示す。同図よりプロパン含有率は金属試験片なし、SMC、OMC では約 800K、Inco600、HASTELLOY-X では約 600K より減少していることがわかる。これからプロパン含有率の減少が金属試験片なしの場合と同じであった SMC、OMC はメタン熱分解反応やプロパン熱分解反応に対する触媒効果を有していないことがわかる。一方、金属試験片無しの場合と比較して約 200K 低くプロパン含有率の減少が見られた Inco600、HASTELLOY-X はメタン熱分解反応やプロパン熱分解反応に対する触媒効果を有していることがわかった。

表 2 分析内容一覧

分析方法	分析項目
概観観察	試験片概観を観察
ガスクロマトグラフィー	実験後のガス成分を特定
マクロ・ミクロ観察	実験前後の試験片表面の変化を観察
電子天秤	実験前後で試験片の重量変化を調査 (0.1mg まで保証)
EPMA 分析	試験片表面の組成を特定
XRD 分析	試験片内部の結晶構造を特定 (表面より深さ約 100 μ m)
ラマン分析	試験片表面に析出した析出物の結晶構造を特定
熱伝導率測定	コーキングによる熱伝導率の変化を確認

3.2 分析結果

実験前後の試験片の様子为例として、Inco600 について図 3 に示す。同図より金属試験片表面は昇温実験後、等温実験後共に黒く変色していることがわかった。これからメタン並びにプロパン熱分解反応による析出物を確認できた。ただし、等温実験では試験片にのみ析出物が確認されるのに対し、昇温実験では試験片を設置している燃焼ボートにも析出物が確認され、析出物の生成機構に違いが見られた。この原因は最大加熱温度の違いであると考えられる。

そこで実験後試験片表面組成の解明のため EPMA (電子プローブマイクロアナライザー) 分析を行った。EPMA 分析の結果例を図 4 に示す。EPMA 分析の結果、炭素成分は昇温実験では金属材料の種類に関係なく多く見られたが等温実験では触媒効果の強い Inco600、HASTELLOY-X で多く見られ、触媒効果のない SMC や OMC では若干しか見られなかった。これから、等温実験の温度範囲では析出物の生成は触媒効果に依存するが、昇温実験範囲では触媒効果に依存しないことがわかった。析出した炭素成分の結晶構造をラマン分析により解明した結果、昇温実験、等温実験どちらも熱分解炭素や無定形炭素であることが判明した。また XRD (X 回折法) 分析の結果、Inco600、SMC、OMC では実験前後での試験片内部構造に変化は見られないが、HASTELLOY-X では析出した炭素成分と HASTELLOY-X 中の鉄成分が結合し炭化鉄を生成していることがわかった。

以上の結果より金属試験片は実験前後で異なる状態になっていることがわかり、試験片の熱伝導率が変化する可能性がある。そこで試験片の熱伝導率を測定した結果、Inco600, HASTELLOY-X, OMC では実験前後で熱伝導率の変化は確認されないが SMC では実験後試験片の熱伝導率の増大が確認された。

3.3 熱分解反応機構の考察

コーキング実験の実験並びに分析結果を踏まえ、メタン+プロパン熱分解反応機構について考察を行った。考察した結果を以下に示す。

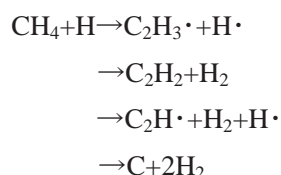
プロパン熱分解反応はまず(1-1)式、(1-2)式で示す2つの素反応により始まる。

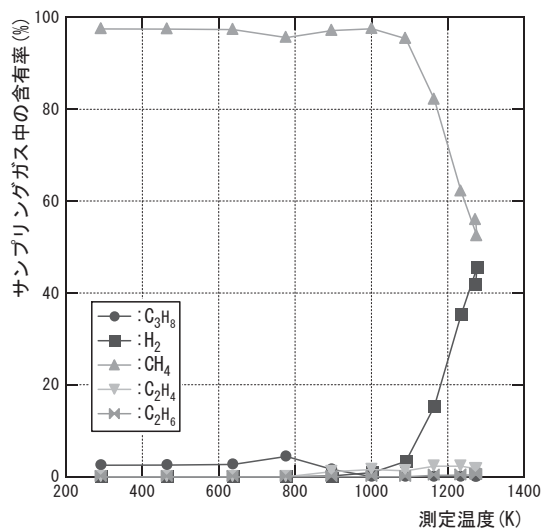


このうち、(1-2)式の反応は(1-1)式の反応と比較して反応速度が早いいため $\text{CH}_3\cdot$ や $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ が多く生成される。また(1-2)式と比較して反応速度が遅いが(1-1)式の反応は行われており、 $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$ や $\text{H}\cdot$ が生成される。(1-1)式、(1-2)式の反応により生成された $\text{CH}_3\cdot$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ や実験ガス中に含まれる CH_4 成分は以下に示す(1-3)式、(1-4)式、(1-5)式の反応を示し、分解が進むと考えられる。

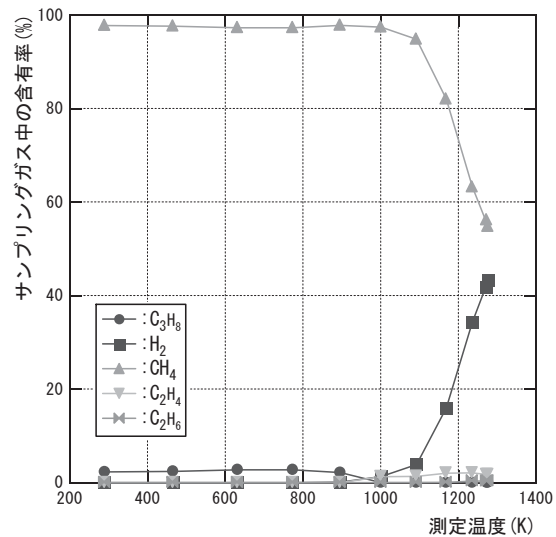


このうち実験ではプロパンの含有率の減少に対して水素やエチレンの増加が確認できる。そのため、(1-3)～(1-5)式の反応では(1-4)式の反応が多く起こっていると考えられる。また、高温側ではエタンが検出されていることから(1-3)式の反応は高温側で進むと考えられる。メタン熱分解反応はメタン単体でも 1000K 以上で進むことがわかっており、(1-5)式の反応は 1000K 以上で活発に進むと考えられる。その後メタン熱分解反応は以下のように進み、炭素が析出される⁽¹⁾。

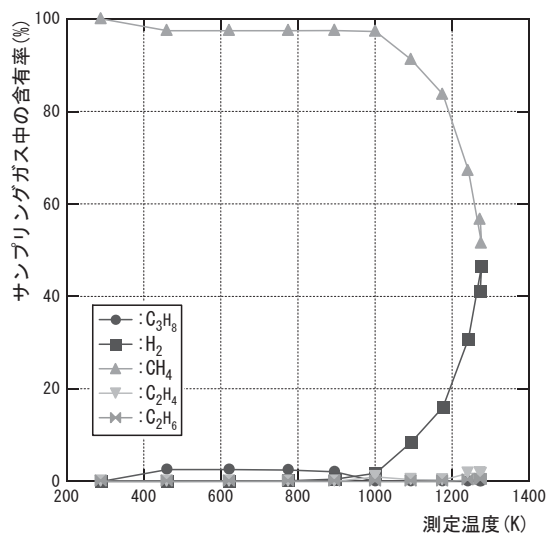




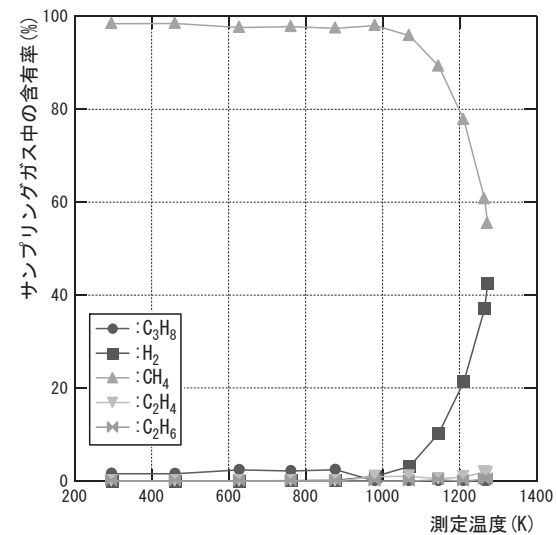
(a)金属試験片なし



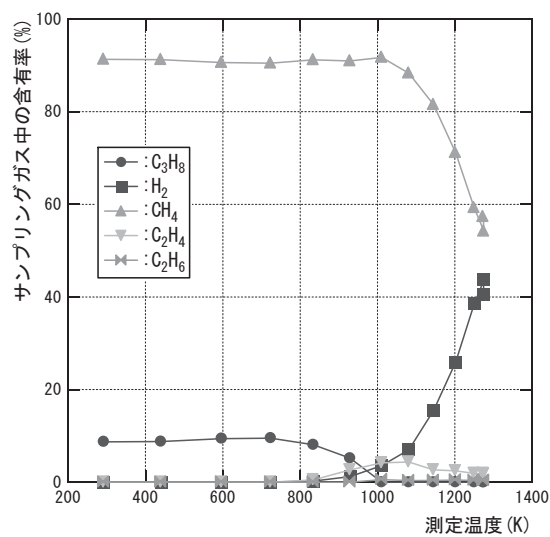
(b)SMC



(c)Inco600



(d)HASTELLOY-X



(e)OMC

図2 昇温実験結果 (プロパン濃度 1%, OMC のみ 5%)



図 3 実験前後の Inco600 試験片の様子（プロパン濃度 1%）

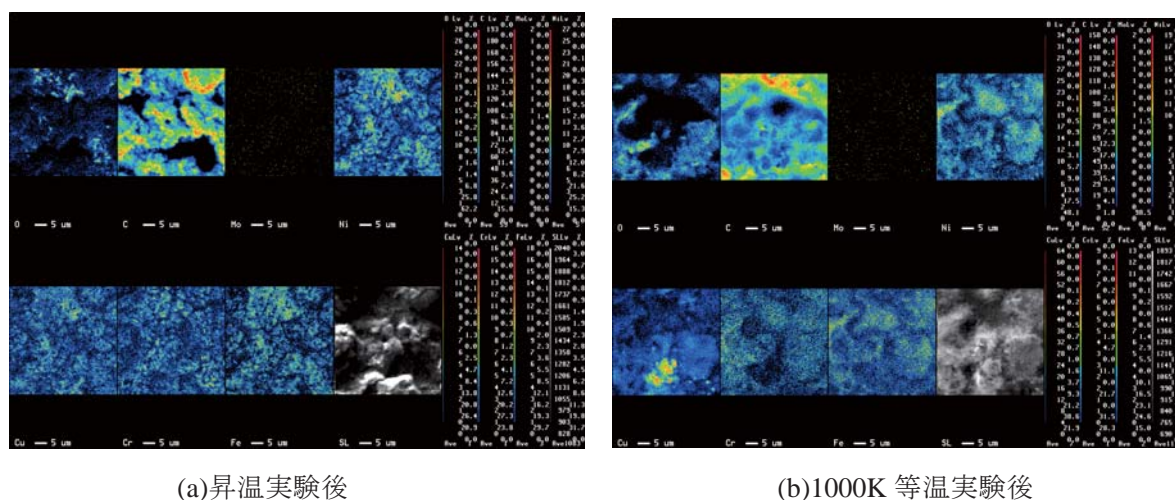


図 4 Inco600EPMA 分析結果（プロパン濃度 1%）

4. まとめ

本報では、LNG 環境におけるコーキングに関する基礎データ取得を目的とし、LNG 環境を模擬したメタン+プロパン混合ガスによる加熱実験、ならびに分析を実施した。取得した実験データ、分析データより金属試験片の触媒効果の有無によるメタン、並びにプロパン熱分解開始温度や析出物の析出量や析出厚さ、実験後試験片の組成の変化について評価を行った。その結果、本研究の実験範囲における LNG 環境下でのコーキング特性を把握することができた。しかし、実機環境を模擬した動的環境（高圧、高流量）では本実験と同様のコーキング特性を示すか明らかになっていないため、今後動的環境において実験を行い、本実験結果との相違を検証し実機におけるコーキング特性の評価を行う予定である。

参考文献

- (1) 東野和幸, 杉岡正敏, 小林隆夫, 湊亮二郎, 丸祐介, 笹山容資, 大塚雅也, 牧野隆, 坂口裕之 : LNG ロケットエンジンのコーキング特性に関する基盤研究, 第 51 回宇宙科学技術連合講演会 2C05, 2007.10.29/31